

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

3 stages (w) diff catalysts
Int. Cl. 2: F23 R 1/04

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Behördeneigenthum

DT 27 08 940 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 08 940

21

Aktenzeichen: P 27 08 940.3

22

Anmeldetag: 2. 3. 77

43

Offenlegungstag: 15. 9. 77

31

Unionspriorität:

22 33 51

8. 3. 76 USA 664621

54

Bezeichnung:

Verfahren zum Betreiben einer Gasturbine sowie verbesserte Gasturbinen-Verbrennungskammer

71

Anmelder:

Exxon Research and Engineering Co., Linden, N.J. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.;
Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Shaw, Henry, Scotch Plains; Skopp, Alvin, Clark; N.J. (V.St.A.)

DT 27 08 940 A 1

Pat ntsprüche:

1. Verfahren zum Betreiben einer Gasturbine, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Treibstoff mit Luft in einem Mengenverhältnis Treibstoff zu Luft von 0,001 bis 0,03 in Gegenwart eines Primärkatalysatorbettes in Berührung bringt, welches als Katalysator Elemente der Gruppen IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB oder VIIIB als Gemische oder Legierungen auf Sieben oder keramischen Substraten enthält, um den Treibstoff in einem Ausmaß von weniger als 70 % der vollständigen Oxidation partiell zu verbrennen, den partiell verbrannten primären Austrittsstrom über 1 oder mehrere Sekundärkatalysatorbetten leitet, welche als Katalysatoren Elemente der Gruppen IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB oder VIIIB des Periodensystems als Gemische oder Legierungen auf Sieben oder keramischen Substraten enthalten, um den partiell verbrannten Teil des Treibstoffs vollständig zu oxidieren, wobei die Bildung von NO_x auf eine Konzentration unterhalb etwa 10 ppm vermindert wird, diese Oxidation bei einer Temperatur von etwa 65 bis 1540°C durchführt, und daß man die aus diesen katalytischen Oxidationen austretenden Gase durch eine Gasturbine führt, um diese rotieren zu lassen.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Primärkatalysatorbett verwendet, welches ein Platin, Kupfer-Nickel oder ein Nichromsieb umfaßt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Treibstoff mit Luft in Gegenwart von 3 Katalysatoren in Berührung bringt, und zwar mit einem Platin-Katalysator bei einer Temperatur von 117 bis 649°C, einem Kupfer-Nickel-Katalysator bei einer Temperatur von bis zu 871°C und einem Nichrom-Maschenkatalysator bei einer Temperatur oberhalb von 871°C und bis zu 1316°C.

709837/0723

4. Verfahren zum Betreiben einer Gasturbine, dadurch gekennzeichnet, daß man unterhalb der Primärzone Treibstoff und Luft in dem nicht-katalytischen Primärteil einer Gasturbine in Berührung bringt und den austretenden partiell verbrannten Gasstrom nach dem Vermischen mit einem Luftstrom auf das gewünschte Äquivalenz-Endverhältnis von etwa 0,3 über einem Oxidationskatalysator leitet, der aus Nickel-Kupfer, Nickeloxid auf Keramik, Seltenen-Erden-Oxid oder aus einem Nichrom-Sieb besteht, um die Treibstoffoxidation bei einer Temperatur bis zu 1538°C zu vervollständigen.
5. Verbesserte Gasturbinen-Verbrennungskammer zur kontinuierlichen partiellen Oxidation von Treibstoff zum Antrieb der Gasturbine, gekennzeichnet durch eine Ummantelung der Primärzone, welche eine ausreichende Anzahl an Öffnungen aufweist, durch welche die Primärzonengase schnell in einen Sekundärluftstrom ohne fortgesetzte Verbrennung eingeblasen werden, wobei das Gemisch aus dem aus der Primärzone austretenden Gasstrom und dem Sekundärluftstrom über einem oder mehreren Nicht-Edelmetall-Katalysatoren weiter bis zur Vollständigkeit oxidiert wird, während die Bildung von NO_x bei einer Konzentration unterhalb etwa 5 ppm gehalten wird.

709837/0723

2708940

01. März 1977

3

BEIL, WOLFF & BEIL
RECHTSANWÄLTE
ADOLF-STRASSE 35
6230 FRANKFURT AM MAIN 80

Unsere Nr. 20 910

F/La

Exxon Research and Engineering Company
Linden, N.Y., V.St.A.

Verfahren zum Betreiben einer Gasturbine sowie verbesserte
Gasturbinen-Verbrennungskammer.

709837/0723

Das Bedürfnis für Gasturbinen-Verbrennungsverfahren, welche die Vorschriften hinsichtlich der Luftverschmutzung erfüllen und einen optimalen Gebrauch des Treibstoffs gewährleisten, ist von solcher Bedeutung, daß auf diesem Gebiet eine große Versuchsarbeit geleistet wurde. Es ist bekannt, daß ein gesteuertes Eirmischen von überschüssiger Luft in der zweiten Stufe eines 2stufigen Verbrennungssystems der Schlüssel für eine Begrenzung der Bildung von Stickoxiden NO_x ist.

In einem Gasturbinen-Triebwerk wird die eintretende Luft kontinuierlich verdichtet, mit Treibstoff vermischt und sodann in einer Verbrennungsvorrichtung verbrannt. Es werden Luftmengen, welche in einem beträchtlichen Überschuß über die stöchiometrisch erforderliche Menge vorliegen, verdichtet und dazu benutzt, die Auskleidung der Verbrennungsvorrichtung zu kühlen und die aus der Verbrennungsvorrichtung austretenden Gase zu verdünnen, um eine Beschädigung der Turbinenschaufeln und -düse zu vermeiden. In der Regel werden Hauptabschnitte der Verbrennungsvorrichtung nahe stöchiometrischen Bedingungen betrieben, was zu Gastemperaturen bis zu annähernd 2.200°C in der Verbrennungsvorrichtung führt. Weiter abwärts wird der Verbrennungsvorrichtung Sekundärluft zugegeben, welche das Verhältnis von Luft zu Treibstoff erhöht und die Gastemperaturen so erniedrigt, daß die die Verbrennungsvorrichtung verlassenden Gase größenordnungsmäßig sich auf einer Temperatur von 1.100°C befinden. Der Treibstoff-Einspritzdruck schwankt; er beträgt bei Vollkraft typischerweise 42 kg/cm^2 , während er unter Leerlaufbedingungen bei 4 bis 7 kg/cm^2 liegt.

Es ist bekannt, daß die Bildung von Stickoxiden NO_x bei hohen Temperaturen thermodynamisch begünstigt ist. Kinetische Studien zeigen, daß die Bildungsgeschwindigkeit von NO eine hohe Aktivierungsenergie (etwa 115 kcal/Mol) hat, so daß die

709837/0723

Hauptbildung von NO in der auf hoher Temperatur befindlichen primären Verbrennungszone herkömmlicher Turbinen stattfinden muß. Da die zur Bildung von NO führende Reaktion so stark temperaturabhängig ist, stellen abfallende Verbrennungsspitzentemperaturen ein wirksames Mittel zur Erniedrigung von NO_x-Emissionen aus einer Verbrennungsvorrichtung dar. Einer der einfachsten Wege, niedere Temperaturen und somit geringe NO_x-Emissionen zu erreichen, ist die Durchführung der Verbrennung unter sehr mageren Bedingungen (d.h. mit einem hohen Überschuß an Luft). Hierbei stieß man auf die Probleme der Zündung und Verbrennung von sehr mageren Treibstoff-Luftgemischen; sie wurden für viele Steuerungssysteme der Kraftfahrzeugemission und bei industriellen Veraschungssystemen von Lösungsmittel-Abgas auch gelöst. In beiden Fällen werden Katalysatoren zur Begünstigung und Vervollständigung des Verbrennungsverfahrens verwendet. Auf einem ähnlichen Weg können Katalysatoren bei Gasturbinen verwendet werden, um eine wirksame Verbrennung in mageren Systemen herbeizuführen.

Vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Betreiben von Gasturbinen-Verbrennungseinrichtungen, bei denen die Bildung und der Austritt von Schmutzstoffen, wie z.B. NO_x, auf ein Minimum herabgesetzt werden. Insbesondere richtet sich die Erfindung auf die Verwendung einer Reihe von 2 oder mehr Katalysatoren, um eine Treibstoffoxidation bei Temperaturen unterhalb der Flammentemperaturen zu bewirken, wodurch die Bildung von NO_x auf ein Minimum herabgesetzt wird.

Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird eine abgestufte katalytische Verbrennungsvorrichtung betrieben, in der unter treibstoffreichen Bedingungen Treibstoff in einer

709837/0723

nicht-katalytischen Zone verbrannt wird, woran sich eine katalytische Oxidation des partiell verbrannten Treibstoffs in einer 2. Zone anschließt, in der zur Vervollständigung der Treibstoffoxidation und Herabsetzung der Emission von NO_x und anderen Schmutzstoffen ein Katalysator verwendet wird.

Die Erfindung richtet sich auch auf die Anwendung einer neuen Ausführungsform für die primäre Verbrennungszone, in der Treibstoff mit Luftmengen, welcher unter den stöchiometrischen Mengen liegen, partiell verbrannt wird, und der partiell verbrannte Abstrom aus der primären Zone sodann in den Sekundärluftstrom eingemischt wird, ohne daß die Verbrennung bei hoher Temperatur fortgesetzt wird. Dies führt zu der Wirkung, daß sowohl der heiße partiell verbrannte Abstrom aus der Primärzone abgeschreckt wird, als auch eine ausreichende Vermischung des partiell verbrannten Treibstoffs mit Sekundärluft erreicht wird, so daß eine vollständige Verbrennung unter Bedingungen aufrechterhalten wird, welche die Bildung von NO_x nicht begünstigen. Der Betrieb von Gasturbinen-Verbrennungsvorrichtungen gemäß den zuvor beschriebenen Ausführungsformen führt, zusätzlich zur Verminderung an NO_x , zu folgenden Vorteilen: verbesserte Ausnutzung des Treibstoffs sowie Herabsetzung der Emissionen von Kohlenmonoxid und unverbranntem Kohlenwasserstoff.

Gemäß vorliegender Erfindung werden Gasturbinen-Verbrennungsvorrichtungen unter Anwendung von 2 oder mehreren Katalysatoren in Reihe zur Oxidation des Treibstoffs betrieben, wobei Hochtemperatur-Gasströme für die Turbine zur Verfügung stehen, und die Temperaturen des aufrechterhaltenen Gasstroms geringer als die Flammentemperaturen sind, so daß verhältnismäßig niedrigere NO_x -Konzentrationen anfallen. Ein derartiges Katalysatorsystem hat das Vermögen, Kohlenwasserstoffe im Bereich von 177 bis etwa 1.315°C zu oxidieren. Der spezielle Temperaturbereich steht in Beziehung zur Dauerhaftigkeit und den

709837/0723

Aktivitätsigenschaften der Katalysatoren und entspricht auch den Betriebsarten von Gasturbinen mit variabler Laufgeschwindigkeit.

Figur 1 ist eine schematische Darstellung eines katalytischen Hybrid-Verbrennungsverfahrens und veranschaulicht die verschiedenen Verbrennungszonen;

Figur 2 ist ein Schaubild, welches das Verhältnis von Luft zu Treibstoff und für verschiedene, in Figur 1 dargestellte und dort als (1), (2), (3), (4) und (5) bezeichnete Zonen die adiabatischen Flammentemperaturen wiedergibt, welche gegen einen NO_x -Emissionsindex aufgetragen sind, der definiert ist als kg NO_x (als NO_2) pro 1.000 kg Treibstoff;

Figur 3 ist eine schematische Darstellung von 4 Katalysatorsystemen, welche beim erfindungsgemäßen Verfahren brauchbar sind;

Figur 4 ist eine schematische Darstellung, die zeigt, wie das katalytische Hybrid-System gemäß der Erfindung NO_x -Emissionen herabsetzt; und

Figur 5 veranschaulicht graphisch den Vergleich einer herkömmlichen Gasturbinen-Verbrennungsvorrichtung mit einem katalytischen Hybrid-System und zeigt zugleich die Bedeutung von überschüssigen Luftkonzentrationen.

Wie zuvor bereits angegeben wurde, betrifft vorliegende Erfindung ein Verfahren, bei dem Gasturbinen-Verbrennungseinrichtungen unter Verwendung von 2 oder mehreren Katalysatoren in Reihe betrieben werden, welche letztere den Treibstoff oxidieren und Hochtemperatur-Gasströme zur Turbine liefern,

709837/0723

w bei die aufrechterhalten n T mperaturen des Gasstroms geringer als die Flammentemperaturen sind, so daß sich Stickoxide NO_x nur in geringen Konzentrationen bilden. Dieses katalytische Verfahren verwendet 2 oder mehrere in Reihe angeordnete Katalysatoren. Diese Katalysatoren umfassen einen Platin-Katalysator zur Zündung bei Temperaturen von 177 bis 650°C , dem sich ein Kupfer-Nickel-Katalysator anschließt, der dazu verhilft, daß die Treibstoff-Luft-Gemische auf etwa 870°C gebracht werden, wonach zur Oxidation des Treibstoffs auf Temperaturen oberhalb von 870° bis zu 1.315°C ein Nichrom-Maschenkatalysator verwendet wird. Ein derartiges Katalysatorsystem hat die Fähigkeit, Kohlenwasserstoffe im Bereich von 177 bis etwa 1.315°C zu oxidieren. Der spezielle Temperaturbereich steht in Beziehung zu den Dauerhaftigkeits- und Aktivitätseigenschaften der Katalysatoren und entspricht auch den Betriebsarten von Gasturbinen mit variabler Laufgeschwindigkeit. Beispielsweise verändern sich die verschiedenen Betriebsarten eines Flugzeug-Gasturbinentriebwerks von niederen Temperaturen bei Leerlauf zu hohen Temperaturen bei Vollkraft, um beim Aufsteigen (take-off) Spitzentemperaturen zu erreichen. Bei einer der Betriebsarten wird ein vorgemischter und -erwärmter Strom eines mageren Luft-Treibstoffgemisches über einen Edelmetallkatalysator geleitet, um die Verbrennung des Treibstoffs bei der niederen Temperatur einzuleiten (sogenanntes "light-off", d.h. Startpunkt der Verbrennungsreaktion).

Der Edelmetall-Katalysator ist in einer dünnen Zone vor den Nicht-Edelmetall-Katalysator, welche die Verbrennung vervollständigen, angeordnet. Dieses duale Katalysatorsystem profitiert von den höheren Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Einlaßtemperaturen in die Verbrennungsvorrichtung, welche durch die Edelmetalle, wie z.B. Platin, begünstigt werden, leidet jedoch nicht unter den bei hohen Temperaturen auf-

709837/0723

treten und in D. Aktivierungsproblemen, welche normalerweise bei Edelmetall-Katalysatoren anzutreffen sind. Um diese Probleme zu verhindern, wird das Volumen des Edelmetall-Katalysators ausreichend klein gehalten, um zu vermeiden, daß er Temperaturen oberhalb von 816°C ausgesetzt wird. Die Verwendung von 3 in Reihe angeordneten Katalysatoren ist die bevorzugte Ausführungsform, um nicht die dem Katalysator-material durch seine physikalischen Eigenschaften auferlegten Begrenzungen zu überschreiten. Diese in Reihe verwendeten Katalysatoren wurden weiter oben beschrieben; sie umfassen Metalle, welche aus den Gruppen IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB und VIIIB des Periodensystems ausgewählt werden.

In einer anderen Ausführungsform vorliegender Erfindung wird eine abgestufte katalytische Verbrennungsvorrichtung verwendet, welche gewisse Vorteile ^{gegen} über einer katalytischen Oxidation von an Treibstoff mageren Gemischen bietet. Bei dieser Ausführungsform wird der Brenner unter treibstoffreichen Bedingungen betrieben, wobei der Abstrom mit Luft vermischt, und die Oxidation katalytisch vervollständigt wird. Demgemäß wird das partiell verbrannte Gemisch aus der Primärzone, welches nicht-katalytisch verbrannt wurde, durch eine Sekundärzone geleitet, nachdem der partiell verbrannte Abstrom in den Luftstrom bis zum Erhalt eines gewünschten Endäquivalenzverhältnisses von etwa 0,3 eingemischt wurde. Der unverbrannte Abstrom aus der Primärzone wird über einen Oxidationskatalysator, wie z.B. einen solchen aus Nickel-Kupfer, Nickeloxid auf Keramik, Oxiden Seltener Erden, oder Nichrom-Sieben geleitet, wobei dieser Katalysator die Treibstoffoxidation bei der gewünschten Turbinen-Einlaßtemperatur von etwa 1.095°C vervollständigt. Diese Ausführungsform kann aber auch betrieben werden, indem man den partiell verbrannten Strom mit Luft über dem Katalysator vermischt, um zu verhüten,

709837/0723

daß die Temperatur übermäßig ansteigt. Ein derartiges Alternativen liegt ebenfalls im Erfindungsbereich.

Eine andere Ausführungsform zur Durchführung vorliegender Erfindung besteht in der Anwendung einer neuen Ausbildung der primären Verbrennungszone, wobei die Kammer in der Verbrennungsvorrichtung unter brennstoffreichen Bedingungen mit einer Luftmenge von 50 bis 70 % der stöchiometrisch erforderlichen Menge betrieben wird. Der brennstoffreiche, auf hoher Temperatur befindliche Strom aus dieser Kammer wird mit Zusatzluft in der Verbrennungsvorrichtung bis zum gewünschten Endäquivalenzverhältnis zur Vervollständigung der Verbrennung vermischt. Zur Vervollständigung der Verbrennung des partiell oxidierten Treibstoffs wird erforderlichenfalls ein Katalysator angewandt, und ein derartiger Katalysator ist ein schmaleres Katalysatorbett aus einem Nicht-Edelmetall, da sein Zweck ist, die Vervollständigung der letzten 50 % oder weniger der Oxidation zu beschleunigen. Das Hauptmerkmal dieser Ausführungsform ist das Verfahren zum Einmischen des heißen, partiell verbrannten Abstroms aus der Primärzone in den Sekundärluftstrom ohne fortgesetzte Verbrennung. Die mechanische Bauart der Ummantelung der Primärzone ist für einen richtigen Betrieb der gemischt-katalytischen Verbrennungsvorrichtung kritisch, und eine derartige Bauart wird weiter unten unter Bezugnahme auf die Zeichnung beschrieben.

Die in der Ausbildungsform der katalytischen Verbrennungsvorrichtung gemäß der Erfindung benutzten festen Katalysatoren können verschiedene Formen und Zusammensetzungen aufweisen; sie können von der Art sein, die zur Oxidation von Brennstoffen in Gegenwart von molekularem Sauerstoff verwendet wird oder bekannt ist. Vorzugsweise umfaßt im allgemeinen der Anfangskatalysator (unter Anfangskatalysator wird hierbei derjenige Katalysator verstanden, mit dem der

709837/0723

Treibstoff zu erst in Berührung kommt) Edelmetalle oder Gemisch von Edelmetallen als Siebe oder auf keramischen Substraten. Das Zwischenkatalysatorbett umfaßt Stoffe wie Übergangsmetalle, Gemische oder Legierungen als Siebe oder auf keramischen Substraten sowie Oxide Seltener Erden auf keramischen Substraten. Der 3. in Reihe benutzte Katalysator gemäß der bevorzugten Ausführungsform umfaßt Stoffe, welche sich allgemein als Übergangsmetalle oder Legierungen in Form von Sieben oder auf keramischen Substraten sowie Oxide von Seltenen Erden auf Keramik beschreiben lassen. Letztere werden aufgrund ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Abbau ihrer physikalischen Eigenschaften bei den hohen Temperaturen der letzten Stufe ausgewählt.

In der Regel liegen die Gewichtsverhältnisse von Luft zu Treibstoff bei allen katalytischen Verfahren im Bereich von 500 bis 30, vorzugsweise 150 bis 30. Die Temperatur zum Betrieb des katalytischen Verfahrens liegt im Bereich von 65 bis 1.540, vorzugsweise 120 bis 1.205, insbesondere 177 bis 1.093°C. Die zum Betrieb der katalytischen Ausführungsform geeigneten Raumgeschwindigkeiten liegen in der Regel im Bereich von 50.000 bis 50.000.000, insbesondere 500.000 bis 5.000.000 Volumen/Volumen/Stunde.

Beim Betrieb der Ausführungsform mit abgestufter katalytischer Verbrennungsvorrichtung kann der in der zweiten Zone des Zweizonensystems benutzte Katalysator im allgemeinen aus Materialien bestehen, welche als Übergangsmetalle, Gemische oder Legierungen derselben zu bezeichnen sind; der Katalysator liegt in Form von Sieben oder derartigen Materialien auf keramischen Substraten vor; brauchbar sind ferner Seltene Erden auf keramischen Substraten. Die in der Ausführungsform mit abgestufter katalytischer Verbrennungsvorrichtung benutzten Verhältnisse von Luft zu Treibstoff und die ange-

709837/0723

wandten Temperaturen können allgemein beschrieben werden als im Bereich derjenigen liegend, welche bei herkömmlichen stationären und mobilen Gasturbinen, einschließlich Flugzeug-Gasturbinen, angewandt werden.

Die Raumgeschwindigkeiten sind nicht kritisch und können im Bereich von 50.000 bis 50.000.000, vorzugsweise 500.000 bis 5.000.000 Volumen/Volumen/Stunde liegen.

Bei der 3. Ausführungsform werden die neue Primärzonen-Verbrennungskammer und in der Sekundärzone ein Katalysator verwendet. Der Katalysator ist in der Regel einer der Typen, welche für eine katalytische Verbrennung bei Höchsttemperaturen beschrieben wurde.

Die Materialein, aus denen die Primärzonen-Verbrennungskammer konstruiert werden kann, umfassen keramische Werkstoffe oder Hochtemperaturlegierungen, wie z.B. Inconel- und Hastelloy-Legierungen oder andere Materialien, die zur Konstruktion geeignet sind. Die bei dem gemischt-katalytischen Verbrennungsverfahren anzuwendenden Betriebstemperaturen liegen in der Regel im Bereich der Betriebsbedingungen für herkömmliche Gasturbinen, und es ist wichtig, Verhältnisse von Luft zu Treibstoff im Bereich von 7 bis 15, vorzugsweise 10 bis 14, anzuwenden. Die bei der Durchführung dieses Verfahrens angewandten Raumgeschwindigkeiten sind nicht kritisch und liegen im allgemeinen im Bereich von 50.000 bis 50.000.000, vorzugsweise 500.000 bis 5.000.000 Volumen/Volumen/Stunde.

Der Betrieb der Gasturbinen-Verbrennungsvorrichtung in irgendeiner der zuvor beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen führt zur Verbrennung von Treibstoff zum Antrieb der Turbine, während gleichzeitig die NO_x -Konzentrationen unterhalb etwa 10 ppm, vorzugsweise unterhalb etwa 5 ppm, insbe-

709837/0723

sonder unterhalb 2wa 1ppm, g halt n w rden.

Vorliegende Erfindung und deren Ausführungsformen können unter Bezugnahme auf die Figuren 1 bis 5 leichter verstanden werden. Die Grundlage vorliegender Erfindung kann unter Bezugnahme auf Figur 2 erläutert werden, wo die umkreisten Ziffern sich auf Figur 1 und das dort dargestellte Hybrid-Verbrennungssystem beziehen. Wenn die Primärzonenverbrennung bei etwa 70 % der stöchiometrisch erforderlichen Luft abläuft, ist der Gleichgewichts- NO_x -Emissionsindex (EI_{NO_x}) 2,2 kg pro 1000 kg Treibstoff, während die adiabatische Flammentemperatur 2.120°C beträgt. Infolgedessen ist in Zone 1 eine angemessen hohe Temperatur erreicht, wobei der Index EI_{NO_x} klein ist. Die Verdünnungsluft tritt auf der Aussenseite des Primärzonenbehälters bei etwa 540°C ein und wird als Zone 2 bezeichnet. Das heiße, partiell verbrannte ^{Gas}Gemisch wird derart in Zone 3 mit dem Sekundärluftstrom verdünnt, daß ein Durchlaufen der stöchiometrischen Verbrennungszone ($\phi = 1,0$) vermieden wird. Die mechanische Bauart der Primärzonenumhüllung ist für einen richtigen Betrieb der Verbrennungsvorrichtung kritisch. Der Primärzonenbehälter kann aus Hochtemperaturlegierungen, wie z.B. Hastelloy X oder aus Keramik bestehen. Er sollte kleine Öffnungen oder Kamine für ein schnelles Einblasen des Primärzonengases in den Luftstrom aufweisen und auch eine örtliche Turbulenz schaffen, um die 2 Ströme schnell miteinander zu vermischen. Es zeigte sich, daß keine Flammenfortpflanzung auftritt, wenn der Abschreckungsdurchmesser (quenching diameter), d.h. die Lochgröße, unterhalb 3,05 mm gehalten wird, oder wenn die Geschwindigkeit der die Zone 1 verlassenden heißen Gase größenordnungsmäßig 30 m/Sek. beträgt. Die Ummantelung der Primärzone kann aber auch aus einem porösen Material, wie z.B. Rigimesh, hergestellt werden, welches durch den äußeren Luftstrom wirksam gekühlt wird, wobei gleichzeitig ein Strömen des Primärgases

709837/0723

zur Außenseite ermöglicht wird. (Das Handelsprodukt "Rigimesh" ist ein starres Metallsieb, das eine darrartige "Abkühlung" ermöglicht und ein "Zurückschlagen" der Flamme verhindert.) Das erhaltene Gemisch in Zone 4 strömt sodann durch das Katalysatorbett. Ansonsten tritt in begrenztem Ausmaß eine homogene Oxidation auf, wobei die gewünschte Einlaßtemperatur für die Turbine erreicht wird. Der austretende Strom weist nach der Zone 5 ein Äquivalenzverhältnis von etwa 0,3 und etwa 930°C beim angegebenen Druck und bei der angegebenen Vorwärmtemperatur auf. Im Falle einer Kraftfahrzeuggasturbinenverbrennung ist die Vorwärmtemperatur viel höher; infolgedessen nähert sich der aus der Verbrennungsvorrichtung austretende Strom Temperaturen von 1.095°C. Das Verfahren zur NO_x-Bildung ist kinetisch begrenzt, und infolgedessen sollte der tatsächliche Gleichgewichts-NO_x-Emissionsindex EI_{NO_x} einen viel geringeren Wert als der beim Gleichgewicht vorausgesagte Wert von 15 kg pro 1.000 kg Treibstoff aufweisen. Der Effekt des "prompten NO_x" ist im Falle einer fetten, d.h. treibstoffreichen, Primärverbrennung höher und kann 10 % des Gleichgewichtswertes, d.h. 0,22 kg pro 1.000 kg Treibstoff, erreichen. Dieser Wert für promptes NO_x stellt einen bei der hier vorgeschlagenen Verbrennungsart erwarteten Wert dar (etwa 3 ppm).

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In diesem Beispiel wird die Leistung der verschiedenen im vorliegenden beschriebenen und in Figur 3 erläuterten Katalysatorsysteme beim Betrieb von Gasturbinen getestet.

Die Testergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt; sie zeigen einen Vergleich der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme mit einem System mit einem einzigen Katalysator,

709837/0723

welches bei der US-Air Force getestet wurde (vgl. Tabelle I). Es wird darauf hingewiesen, daß das System mit einem einzigen Katalysator bezüglich des Erhaltes des Startpunkts der Verbrennungsreaktion bei so niedrigen Temperaturen unwirksam war, wie sie zur Untersuchung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme angewandt wurden. Das System mit einem einzigen Katalysator würde wahrscheinlich zu guten Ergebnissen bei einem Betrieb von Gasturbinen unter Vollkraft führen; es ist jedoch unwirksam zum Betrieb bei niedrigerer Kraft und infolgedessen für Gasturbinen ungeeignet. Das System könnte jedoch als 2. oder 3. Katalysator in den zuvor beschriebenen Systemen verwendet werden.

Beispiel 2

In diesem Beispiel wurde das erfindungsgemäße Konzept einer Hybrid-Verbrennung gemäß der Erfindung getestet. Das Testverfahren benutzte eine Versuchsanordnung, wo ein Teil der Luft mit Treibstoff in einem kommerziellen Brenner vorge-mischt wurde und der Rest der Luft unabhängig vom Brenner eingemischt wurde. Die untersuchten Variablen umfaßten den Prozentsatz an stöchiometrischer Luft in der Brennerzone (Primärzone) sowie verschiedene Arten von physikalischen Schranken zwischen der Primärzone und der Verdünnungsluft. Der Gesamtprozentsatz an stöchiometrischer Luft wurde konstant auf 400 % gehalten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle II zusammengestellt.

Die erste Versuchsgruppe wurde als Kontrolle durchgeführt, wobei keine physikalische Schranke zwischen der Primärzone und der Verdünnungsluft vorhanden war. Die Testergebnisse zeigen, daß beim treibstoffreichen Betrieb der Primärzone

709837/0723

(67 % der stöchiometrisch erforderlichen Luft) eine NO_x -Konzentration auftrat, welche gegenüber derjenigen, welche bei stöchiometrischer Verbrennung erhalten wurde, erhöht war.

Eine zweite Versuchsgruppe wurde unter Verwendung eines offenen Rohres zur Trennung der Primärzone von der Verdünnungsluft durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß bei einer hybridartigen Betriebsweise eine gegenüber einer stöchiometrischen oder "herkömmlichen" Betriebsweise um 30 % verminderte NO_x -Konzentration gemessen wurde.

Bei einer dritten Versuchsgruppe wurde ein Hybrid-Brenner verwendet, welcher ähnlich dem in Figur 1 dargestellten war. Der Brenner bestand aus Hastelloy X und war mit kleinen Löchern perforiert. Beim hybridartigen Betrieb dieses Brenners wurde gegenüber einer stöchiometrischen Verbrennung eine um 40 % verminderte NO_x -Konzentration gemessen.

Dieses Konzept wurde in größerem technischen Maßstab in einer röhrenförmigen (cannular) Verbrennungsvorrichtung von 3,08 cm unter Verwendung einer Dose (can) mit offenem Ende aus perforiertem Hastelloy X veranschaulicht. Die Verbrennungsluft wurde in Primärluft zur treibstoffreichen Verbrennung und in Sekundärluft zur Kühlung der Hybriddose gespalten, wobei auch die Stöchiometrie des treibstoffreichen Gasgemisches auf die magere Seite vor der Beaufschlagung des Katalysators verändert wurde. Die Ergebnisse eines dieser Versuche sind in Tabelle III zusammengestellt. Es wird darauf hingewiesen, daß eine Wirksamkeit der Verbrennung, welche besser als 99 % ist, durch die Betriebsweise mit dem Hybrid-Vorbrenner erreicht wurde. Die in das Katalysatorbett führende Mittelpunktslinientemperatur betrug 1.153°K , welche beträchtlich oberhalb der Katalysatortemperatur liegt, bei der Verbrennungsreaktion beginnt (light-off-Temperatur).

709837/0723

Die restlichen Spuren Mengen an CO und unverbrannten leichten Kohlenwasserstoffen wurden leicht über dem Katalysator oxidiert, wobei eine Wirksamkeit der Verbrennung von größenordnungsmäßig 99,9 % erreicht wurde. Die Menge an NO_x war 2,2 g/kg Treibstoff oder 1,98 g/10⁶ kcal (0,11 lb./10⁶ Btu); sie lag somit unterhalb den Höchstgrenzen der geläufigen Umweltschutzvorschriften.

709837/0723

Tabelle I
Experimentelle Bewertung einer katalytischen Verbrennung¹

	A	B	B	C	C	USAP ⁶	D
Temperatur beim Start- punkt d. Verbrennung (°C) 204	204	204	204	204	204	324	204
Ø bei diesem Punkt	<0,21	<0,16	<0,14	<0,23	<0,1	<0,22	<0,41
CO	1,2	6,2	1,0	5,0	1,3	2,0	900
Unverbrannte Kohlen- wasserstoffe	500	550	700	700	750	900	50
Austrittstemperatur (°C) 332	427	316	443	288	288	927	1066
Raumgeschwindigkeit (bei Standardtemp. u. -druck) ²	261000	523000	261000	523000	261000	523000	820000
Ø bei Austritts- spitzentemperatur	0,50	0,50	0,60	0,60	0,60	0,60	0,44
CO	0,6	68	3,0 ³	3,0	4,3 ⁴	50	15
Unverbrannte Kohlen- wasserstoffe	340	340	100 ³	400	ca. 0,1 ⁴	800	0,35
Austrittstemperatur (°C) 1204	1204	1204	1204	1093	1260	927	1204
Raumgeschwindigkeit (bei Standardtemp. und -druck) ²	261000	523000	262000	523000	261000	523000	820000
	261000	523000	262000	523000	261000	523000	820000

- 1 Die NO_x-Emissionen waren immer weniger als 4,5 ppm oder 0,22 kg NO₂/1000 kg Treibstoff.
- 2 Standardtemperatur und -druck von 0°C bzw. 1 Atmosphäre; Einheiten: Volumen/Volumen/Stunde.
- 3 Geschätzt, tatsächliche Daten bei Ø = 0,49 sind: CO = 20 kg/1000 kg Brennstoff, unverbrannt Kohlenwasserstoffe = 250 kg (als CH₄)/1000 kg Brennstoff, 2. Austrittstemperatur = 1093°C.

709837/0723

- 4 G schätzt, tatsächliche Daten bei $\phi = 0,55$ sind: CO = 25 kg/1000 kg Brennstoff, unverbrannte Kohlenwasserstoffe = 10 kg (als CH_4)/1000 kg Brennstoff, 2. Austrittstemperatur = 1093°C.
- 5 Katalysatoren A - D sind in Figur 3 beschrieben.
- 6 US-Air Force.

Tabelle II

Versuche mit einem Hybridsystem

Grundlage: Propantreibstoff
keine Vorwärmung
Atmosphärendruck
der
%stöchiometrisch erforderlichen Luft

<u>Primärzone</u>	<u>Insgesamt</u>	<u>Ausbildung der Dose</u>	<u>kg NO_x / 1000 kg Treibstoff</u>
100	400	keine	1,3
67	400	keine	2,0
100	400	offenes Ende	2,4
67	400	offenes Ende	1,6
100	400	Hybrid-Brenner	1,7
67	400	Hybrid-Brenner	1,0

709837/0723

Tab lle IIIVersuchsergebnisse bezüglich der katalytischen Hybrid- Verbrennungsvorrichtung mit offenem Ende

Druck in Verbrennungsvorrichtung (Atm.)	3,3
Vorwärmtemperatur der Primär- und Sekundärluft(°K)	400
Primär-Äquivalenzverhältnis	1,5
Gesamt-Äquivalenzverhältnis	0,3
Bezugsgeschwindigkeit (m/s) ⁽¹⁾	24,4
JP-4 Fließgeschwindigkeit (g/sec) ⁽³⁾	2,718
Primärluft-Fließgeschwindigkeit (g/s)	26,66
Sekundärluft-Fließgeschwindigkeit (g/s)	106,61
Primärinjektor-Geschwindigkeit (m/s)	65,6
Sekundärluftgeschwindigkeit um den Vorbrenner(m/s)	70
Sekundärluft-Einblasgeschwindigkeit beim Verbrenner-Austritt (m/s) ⁽²⁾	19,5

Temperaturprofil beim Katalysatorbett-Einlaß (°K)

Thermoelement (C)	924
Thermoelement (D)	1083
Thermoelement (E)	1153
Thermoelement (F)	1143

Konzentrationsprofil beim Katalysatorbett-Einlaß

	CO (ppm)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	NO _x (ppm)	KW ⁺ (ppm)
Prüfung (C)	395	4,5	14,4	32	50
Prüfung (D)	345	4,5	14,4	33	70
Prüfung (E)	350	4,6	14,8	26	120
Prüfung (F)	365	4,2	14,6	29	48

(1) Berechnet für eine Luftvorwärmung von 400°K in einer Katalysatorkammer mit 5,08 cm Durchmesser.

(2) Keine Wärmezuführung mit Ausnahme der Vorwärmung von 400°K. ;

709837/0723

2708940

(3) d.h. Fließgeschwindigkeit des im Handel erhältlichen
Düsentreibstoffs "JP-4" zur Verbrennungsvorrichtung.

+) = Kohlenwasserstoffe.

Für: Exxon Research and
Engineering Company
Linden, N.J., V.St.A.


Dr. H. Chr. Beil
Rechtsanwalt

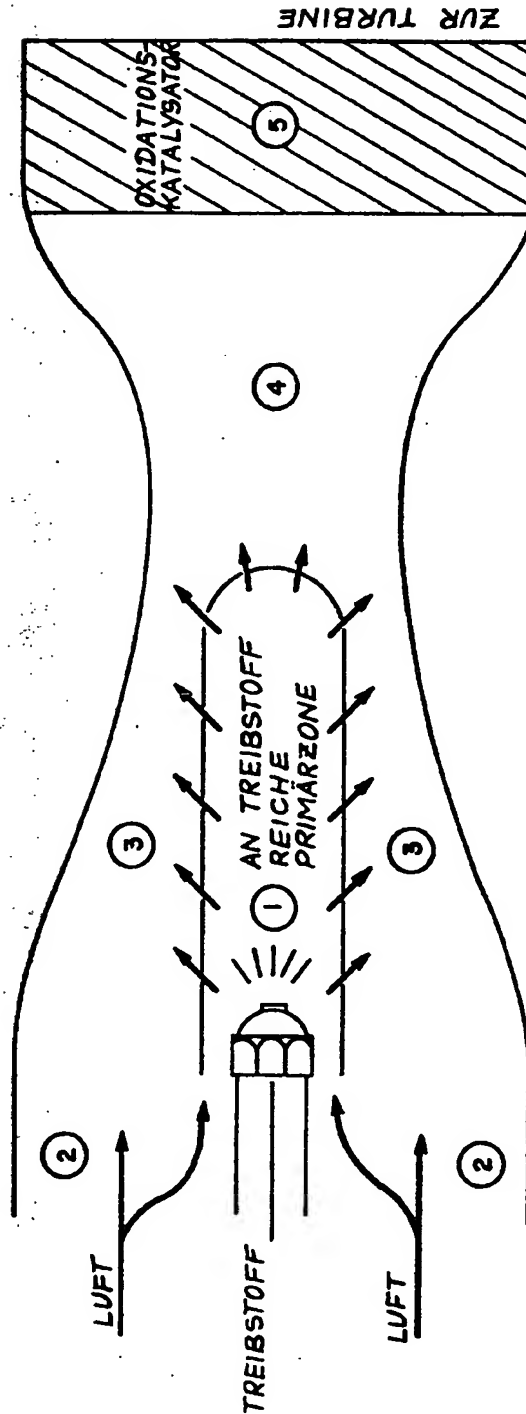
709837/0723

91

²²
Leers ite

FIGUR I

KATALYTISCHE HYBRID - VERBRENNUNGSVORRICHTUNG



- ZONE 1: FETTE VERBRENNUNG MIT WENIGER ALS 75 % STÖCHIOMETRISCH ERFORDERLICHER LUFT BEI ZIRKA 1980° C
- ZONE 2: MASSE VORGEWÄRMTER LUFT TRITTT BEI 540° C EIN
- ZONE 3: HEISSER AUSFLUSS AUS DER PRIMÄRZONE WIRD IN LUFT EINGEMISCHT
- ZONE 4: GEMISCH IST VÖLLIG VERDÜNNT UND AUF ZIRKA 760° C ABGEKÜHLT
- ZONE 5: KATALYSATOR VERVOLLSTÄNDIGT DIE OXIDATION AUF ETWA 980° C

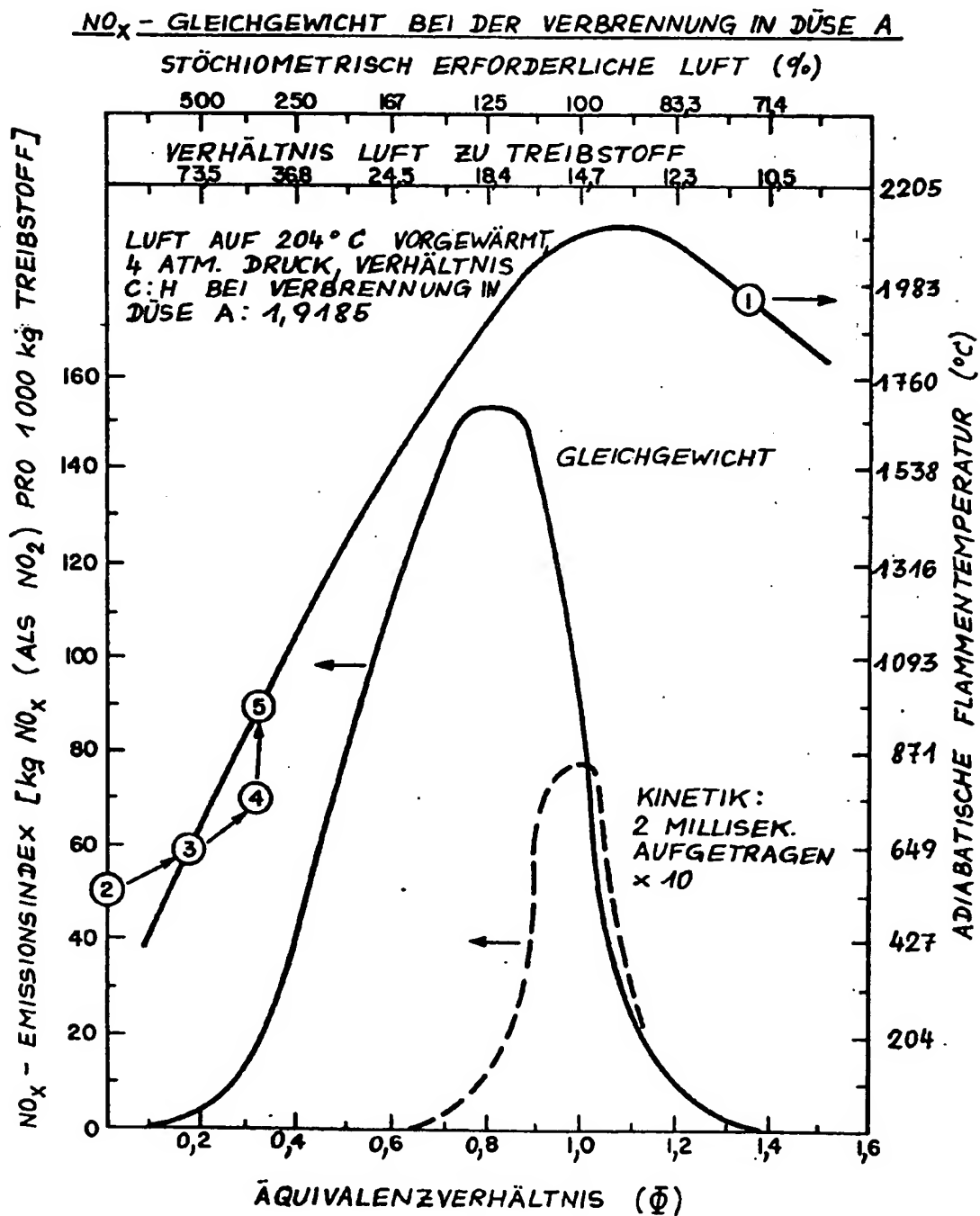
BEIL, WOLFF & BEIL
RECHTSANWÄLTE
ADELONSTRASSE 58
6230 FRANKFURT AM MAIN 80

Betr.: Patentanmeldung P 27 08 940.3
Exxon Research and Engineering Company
- unsere Nr. 20 910 -

2708940

-23-

FIGUR 2



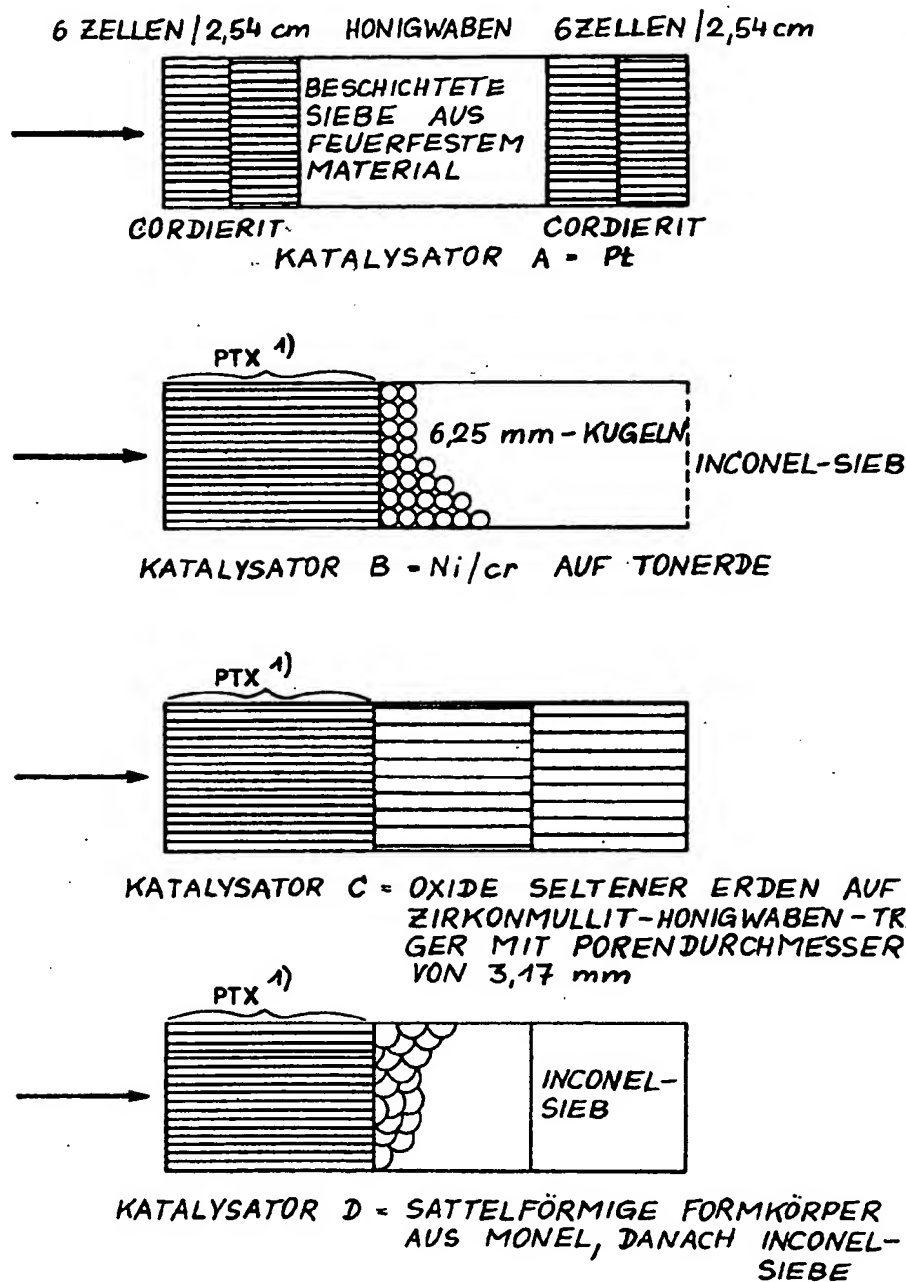
709837/0723

2708940

-24-

FIGUR 3

GEOMETRIE DER TESTKATALYSATOREN



1) Pt AUF TRÄGER MIT MONOLITHSTRUKTUR (HANDELSPRODUKT "PTX")

709837/0723

BEIL, WOLFF & BEIL
 RECHTSGEBER
 ADELONSTRASSE 50
 6230 FRANKFURT AM MAIN 80

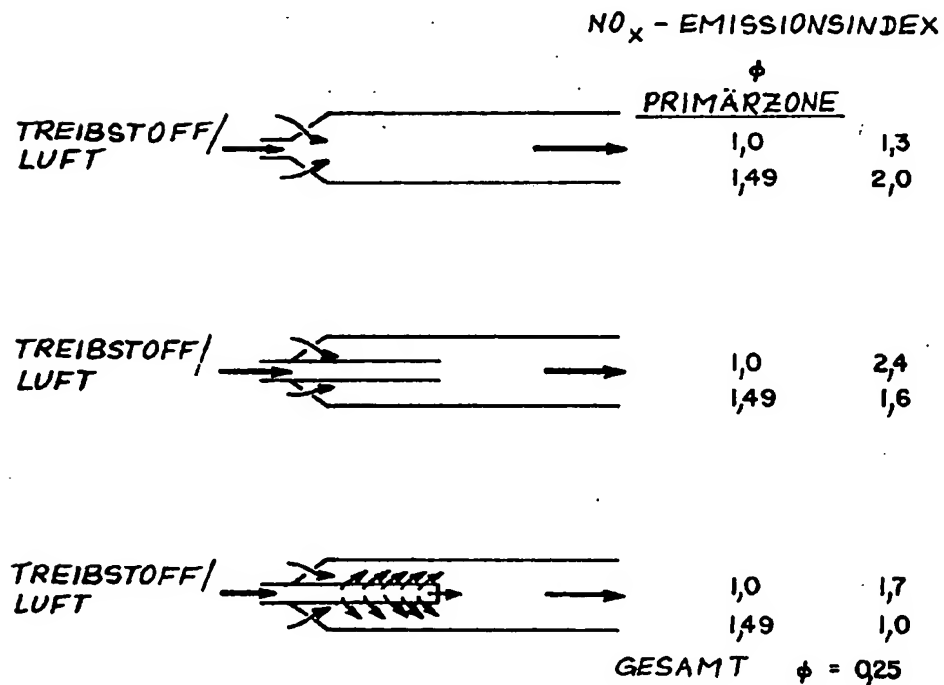
2708940

Betr.: Patentanmeldung P 27 08 940.3
 Exxon Research and Engineering Company
 - unser Nr. 20 910 -

- 25 -

FIGUR 4

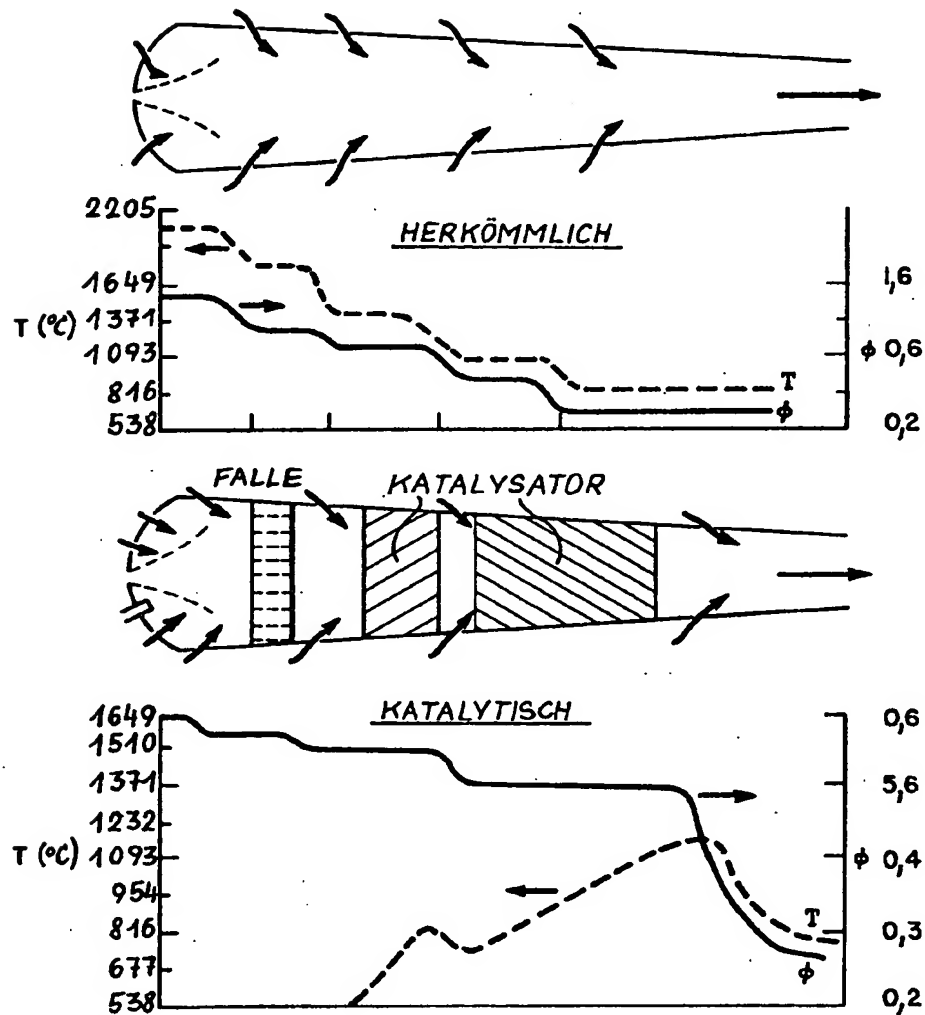
REDUKTION VON NO_x IM HYBRIDSYSTEM



709837/0723

2708940

-26-



FIGUR 5

VERGLEICH EINER HERKÖMMLICHEN MIT DER
 KATALYTISCHEN GASTURBINEN - VERBRENNUNG

709837/0723